

Reed Patent 21 DEC 2005

10/562097  
PCT/EP2004/006651

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/6651



REC'D 12 JUL 2004

WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 29 723.5

Anmeldetag: 02. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, 65929 Frankfurt am Main

Bezeichnung: Alkoxylierte Dendrimere und ihre Verwendung als  
biologisch abbaubare Emulsionspalter

IPC: B 01 D 17/05

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Januar 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Hintermeier

A 9161  
03/00  
EDV-L

**Beschreibung****5 Alkoxylierte Dendrimere und ihre Verwendung als biologisch abbaubare Emulsionsspalter**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung alkoxylierter Dendrimere zur Spaltung von Wasser-Öl-Emulsionen, insbesondere in der Rohölgewinnung.

10

Rohöl fällt bei seiner Förderung als Emulsion mit Wasser an. Vor der Weiterverarbeitung des Rohöls müssen diese Rohölemulsionen in den Öl- und den Wasseranteil gespalten werden. Hierzu bedient man sich im allgemeinen sogenannter Erdölemulsionsspalter. Es handelt sich bei Erdölemulsionsspaltern um 15 grenzflächenaktive polymere Verbindungen, die in der Lage sind, innerhalb kurzer Zeit die erforderliche Trennung der Emulsionsbestandteile zu bewirken.

Als Erdölemulsionsspalter sind in US-4 321 146 Alkylenoxid-Blockcopolymere und in US-5 445 765 alkoxylierte Polyethylenimine offenbart. Diese können als einzelne

20 Komponenten, in Mischungen mit anderen Emulsionsspaltern, oder auch als vernetzte Produkte eingesetzt werden. Vernetzungen werden beispielsweise mittels Umsetzungen von alkoxylierten niedermolekularen Alkoholen (wie z.B. Glycerin oder Pentaerythrit) oder alkoxylierten Alkylphenolformaldehydharzen mit bifunktionellen 25 Verbindungen wie Diepoxiden oder Diisocyanaten durchgeführt. Solche vernetzten Verbindungen werden in US-5 759 409 und US-5 981 687 offenbart.

US-4 558 120 und US 4 737 550 beschreiben engmaschige sternförmige Polymere (Amidoamin-Dendrimere), die als wasserlösliche Demulgatoren (genauer: Deoiler) für Rohöl/Wasser-Emulsionen eingesetzt werden können. Diese Produkte wurden 30 weder alkoxyliert noch zur Spaltung von Wasser/Rohöl-Emulsionen eingesetzt.

Die Verwendung von alkoxylierten, alkylierten bzw. veresterten dendritischen Polyestern (insbesondere Boltome® der Firma Perstorp) wird in US-6 114 458

beschrieben. Die Produkte sollen unter anderem als Härter für wärmehärtende Harze, als Viskositätsmodifikatoren für lineare Polymere oder als Stabilisatoren für Suspensionen und Emulsionen geeignet sein.

5 Die unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Asphalten-, Paraffin- und Salzgehalt, chemische Zusammensetzung der natürlichen Emulgatoren) und Wasseranteile verschiedener Rohöle machen es unabdingbar, die bereits vorhandenen Erdölemulsionsspalter weiter zu entwickeln. Insbesondere steht eine niedrige Dosierrate und breite Anwendbarkeit des einzusetzenden Erdölemulsionsspalters

10 neben der anzustrebenden höheren Effektivität aus ökonomischer und ökologischer Sicht im Vordergrund. Weiterhin werden zunehmend Emulsionsspalter benötigt, die eine gute biologische Abbaubarkeit sowie eine geringe Bioakkumulation aufweisen, um die in Diskussion geratenen Produkte auf Alkylphenolbasis zu ersetzen.

15 Es ergab sich somit die Aufgabe, neue alkylphenolfreie Erdölemulsionsspalter zu entwickeln, die den bereits bekannten Produkten in der Wirkung überlegen sind, in noch niedrigerer Dosierung eingesetzt werden können und eine bessere biologische Abbaubarkeit aufweisen.

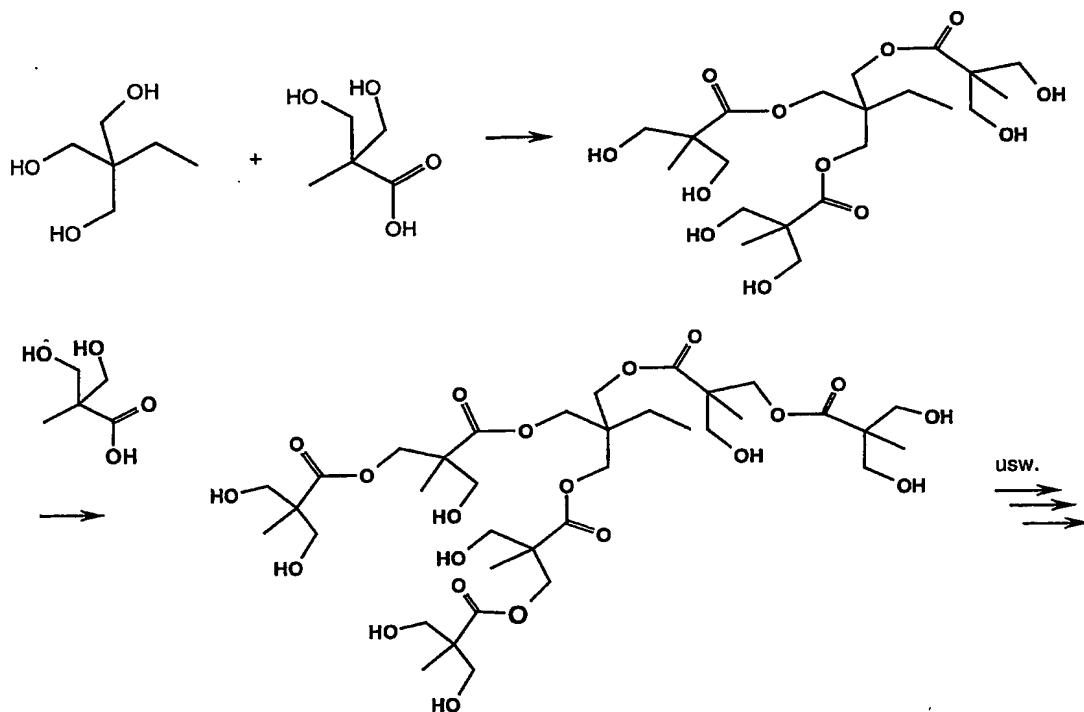
20 Es stellte sich überraschenderweise heraus, dass alkoxylierte dendritische Polyester (Dendrimere) bereits bei sehr niedriger Dosierung eine ausgezeichnete Wirkung als Erdölemulsionsspalter zeigen. Zudem zeigten sie deutlich bessere biologische Abbaubarkeiten nach OECD 306 im Vergleich zu vielen herkömmlichen kommerziellen Emulsionsspaltern.

25 Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung alkoxylierter Dendrimere mit einem Molekulargewicht von 2400 bis 100.000 g/mol, die mit C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxidgruppen oder einer Mischung solcher Alkylenoxidgruppen alkoxyliert sind, so dass das alkoxylierte Dendrimer einen Alkoxylierungsgrad von 1 bis 100

30 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe aufweist, zur Spaltung von Öl/Wasser-Emulsionen, in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion.

Diese alkoxylierten Dendrimere sind bevorzugt aus Dendrimeren durch  
 Alkoxylierung der freien OH-Gruppen mit einem C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxid oder einer  
 Mischung solcher Alkylenoxide im molaren Überschuss erhältlich, so dass das  
 5 alkoxylierte Dendrimer den genannten Alkoxylierungsgrad aufweist. Dendrimere sind  
 auch kommerziell erhältlich. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Boltorn®  
 H20 und H310 (Perstorp).

Die Herstellung und die molekularen Strukturen der erfindungsgemäß verwendeten  
 10 Dendrimere sind in US-5 418 301 umfassend beschrieben. Es handelt sich hierbei  
 um dendritische Polyester, die aus einem zentralen Startmolekül (in der Regel ein  
 Di- oder Polyol) und anschließender sukzessiver Mehrfach-Veresterung mit einer  
 zwei weitere reaktive Gruppen besitzenden Carbonsäure (wie beispielsweise  
 15 Dimethylolpropansäure) aufgebaut werden. Abb. 1 zeigt das Reaktionsprinzip.



15

Abb. 1: Prinzipieller Aufbau dendritischer Polyester durch Umsetzung von  
 Trimethylolpropan und 2,2-Dimethylolpropansäure

Die zur Alkoxylierung verwendeten Dendrimere sind dendritische Polyester, im allgemeinen basierend auf einem mono-, di- oder polyfunktionellen Startalkohol und einer Carbonsäure, die wenigstens zwei Hydroxygruppen aufweist, als dendritische Wachstumskomponente. Bei dem verwendeten Startalkohol handelt es sich

5 vorzugsweise um Bis(trimethylolpropan), Bis(trimethylolethan), Dipentaerythrit, Pentaerythrit, alkoxyliertes Pentaerythrit, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, alkoxyliertes Trimethylolpropan, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerin, Neopentylglykol, Dimethylolpropan, Sorbitol oder Mannitol.

10 Bei der Carbonsäure, die zum dendritischen Kettenwachstum führt, handelt es sich vorzugsweise um Dimethylolpropansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)butansäure,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tris(hydroxymethyl)ethansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)pentansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxy)propansäure oder 3,5-Dihydroxybenzoësäure.

15 Die sternförmigen monodispersen Dendrimere werden mit einem oder mehreren C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden, vorzugsweise Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO), alkoxyliert. Das Alkoxylierungsmittel wird im molaren Überschuss angewandt. Die Alkoxylierung erfolgt, wie im Stand der Technik bekannt, durch Umsetzung der Dendrimere mit einem Alkylenoxid unter erhöhtem Druck von im allgemeinen 1,1 bis

20 20 bar bei Temperaturen von 50 bis 200°C. Die Alkoxylierung erfolgt an den freien OH-Gruppen der Dendrimere. Es wird so viel Alkylenoxid eingesetzt, dass der mittlere Alkoxylierungsgrad zwischen 1 und 100 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe liegt. Unter mittlerem Alkoxylierungsgrad wird hier die durchschnittliche Zahl von Alkoxyeinheiten verstanden, die an jede freie OH-Gruppe angelagert wird. Er

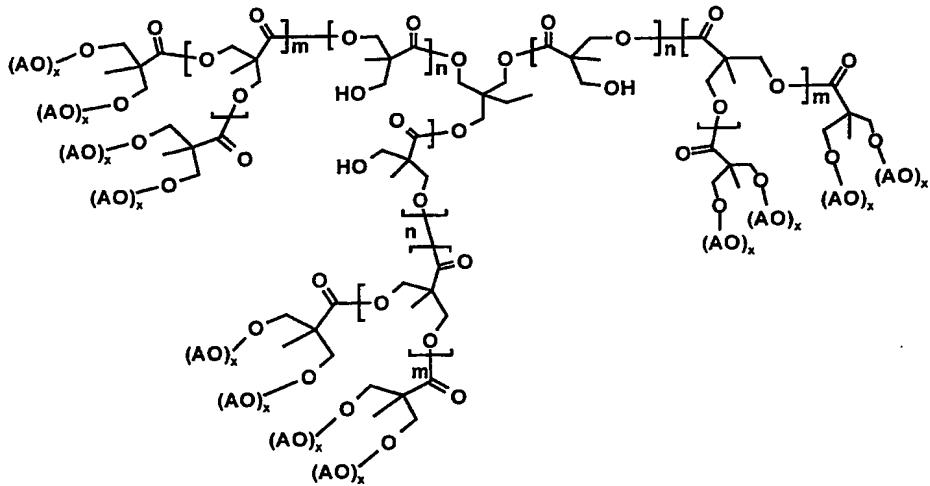
25 liegt vorzugsweise bei 2 bis 70, insbesondere bei 5 bis 50, speziell bei 20 bis 40. Vorzugsweise wird die Alkoxylierung erst mit PO und dann mit EO durchgeführt. Das Verhältnis von EO zu PO im alkoxylierten Dendrimer liegt vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:10, insbesondere 1:2 bis 1:10. Erfindungsgemäß kann die Alkoxylierung allerdings auch in umgekehrter Reihenfolge, erst EO, dann PO oder mit einer

30 Mischung aus PO und EO erfolgen.

Das nach Alkoxylierung erhaltene Dendrimer hat vorzugsweise ein Molekulargewicht von 2.400 bis 80.000 Einheiten, insbesondere von 10.000 bis 50.000 Einheiten,

speziell 15.000 bis 30.000.

Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten alkoxylierten Dendrimere werden beispielhaft auf Basis eines Dendrimers aus Trimethylolpropan und 2,2-Dimethylolpropansäure durch folgende Struktur wiedergegeben (Formel 1):



(AO)<sub>x</sub>-O-Reste stehen für die alkoxylierten OH-Gruppen, worin AO eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxideinheit und x die Alkoxylierungsgrade darstellen. n und m stehen für den 10 entsprechenden Kondensationsgrade von 2,2-Dimethylolpropansäure und sind detailliert in US-5 418 301 beschrieben.

Ein bevorzugter Gegenstand vorliegender Erfindung ist die Verwendung der alkoxylierten Dendrimere als Spalter für Öl/Wasser-Emulsionen in der 15 Erdölförderung.

Erfindungsgemäß können die alkoxylierten Dendrimere zur Erhöhung des Molekulargewichts und damit zur Verbesserung der Spalteigenschaften mit multifunktionellen Vernetzern wie im Stand der Technik bekannt umgesetzt werden.

20 Folgende Vernetzer sind besonders bevorzugt:  
Bisphenol-A-diglycidylether, Butan-1,4-dioldiglycidylether, Hexan-1,6-dioldiglycidylether, Ethylenglycoldiglycidylether,

Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Resorcindiglycidylether,  
 Glycerindiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Glycerinpropoxylatriglycidylether,  
 Polyglycerinpolyglycidylether, *p*-Aminophenoltriglycidylether,

Polypropylenglykoldiglycidylether, Pentaerythritetraglycidylether,

5 Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Castoröltriglycidylether,  
 Diaminobiphenyltetraglycidylether, Sojaölepoxid, Adipinsäure, Maleinsäure,  
 Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid,  
 Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid,  
 Pyromellitsäureanhydrid, Dimethoxydimethylsilan, Diethoxydimethylsilan,

10 Tetraalkoxysilane, Toluoldiisoyanat, Diphenylmethandiisocyanat.

Die genannten Vernetzer bzw. chemisch verwandte Verbindungen werden  
 bevorzugt im Bereich von 0,1 – 10, besonders bevorzugt 0,5 – 5 und speziell 1,0 –  
 2,5 Gew.-%, bezogen auf das alkoxylierte Dendrimer, eingesetzt.

15 Zur Verwendung als Erdölemulsionsspalter werden die alkoxylierten Dendrimere den  
 Wasser-Öl-Emulsionen zugesetzt, was vorzugsweise in Lösung geschieht. Als  
 Lösungsmittel für die alkoxylierten Dendrimere werden paraffinische oder  
 aromatische Lösungsmittel bevorzugt. Die vernetzten alkoxylierten Dendrimere  
 20 werden in Mengen von 0,0001 bis 5, vorzugsweise 0,0005 bis 2, insbesondere  
 0,0008 bis 1 und speziell 0,001 bis 0,1 Gew.-% bezogen auf den Ölgehalt der zu  
 spaltenden Emulsion verwendet.

25 Allgemeine Versuchsvorschriften für die Alkoxylierung

25 Ethylenoxid

Die in den folgenden Beispielen genannten Dendrimere wurden in einen 1 l-  
 Glasautoklaven eingebracht und der Druck im Autoklaven mit Stickstoff auf ca. 0,2  
 30 bar Überdruck eingestellt. Es wurde langsam auf 140°C aufgeheizt und nach  
 Erreichen dieser Temperatur der Druck erneut auf 0,2 bar Überdruck eingestellt.  
 Danach wurde bei 140°C die gewünschte Menge EO (siehe Beispiele) zudosiert,  
 wobei der Druck 4,5 bar nicht übersteigen sollte. Nach beendeter EO-Zugabe ließ

man noch 30 Minuten bei 140°C nachreagieren.

#### Propylenoxid

5 Die in den folgenden Beispielen genannten Dendrimere wurden in einen 1 l-Glasautoklaven eingebracht und der Druck im Autoklaven mit Stickstoff auf ca. 0,2 bar Überdruck eingestellt. Es wurde langsam auf 130°C aufgeheizt und nach Erreichen dieser Temperatur der Druck erneut auf 0,2 bar Überdruck eingestellt. Danach wurde bei 130°C die gewünschte Menge PO zudosiert (siehe Beispiele), 10 wobei der Druck 4,0 bar nicht übersteigen sollte. Nach beendeter PO-Zugabe ließ man noch 30 Minuten bei 130°C nachreagieren.

Der Alkoxylierungsgrad wurde mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR bestimmt. Diese Bestimmungsmethode ist für die Zwecke vorliegender Erfindung stets anzuwenden.

15 Boltorn® H20 und Boltorn® H310 sind Dendrimere aus einer Dihydroxycarbonsäure und einem Polyol.

#### Beispiele

20 Beispiel 1:  
Boltorn® H20 + 10 mol PO/OH + 5 mol EO/OH  
(mittlere Molmasse laut GPC ca. 11500 g/mol)

25 Beispiel 2:  
Boltorn® H20 + 20 mol PO/OH + 10 mol EO/OH  
(mittlere Molmasse laut GPC ca. 22900 g/mol)

Beispiel 3:  
30 Boltorn® H20 + 10 mol EO/OH + 10 mol PO/OH  
(mittlere Molmasse laut GPC ca. 15200 g/mol)

**Beispiel 4:**

Boltorn® H20 + [10 mol EO/OH + 10 mol PO/OH]-Mischung  
(mittlere Molmasse laut GPC ca. 15600 g/mol)

**5 Beispiel 5:**

Boltorn® H20 + 40 mol PO/OH + 20 mol EO/OH  
(mittlere Molmasse laut GPC ca. 47500 g/mol)

**Beispiel 6:**

10 Boltorn® H310 + 20 mol PO/OH + 10 mol EO/OH  
(mittlere Molmasse laut GPC ca. 39600 g/mol)

**Beispiel 7:**

15 Boltorn® H310 + [20 mol PO/OH + 10 mol EO/OH]-Mischung  
(mittlere Molmasse laut GPC ca. 40200 g/mol)

**Beispiel 8:**

Boltorn® H310 + 20 mol PO/OH + 20 mol EO/OH  
(mittlere Molmasse laut GPC ca. 53500 g/mol)

**20 Beispiel 9:**

Boltorn® H310 + 10 mol EO/OH + 10 mol PO/OH  
(mittlere Molmasse laut GPC ca. 27100 g/mol)

**Beispiel 10:**

25 Vernetzung des alkoxylierten Dendrimers aus Beispiel 1 mit Bisphenol-A-diglycidylether

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und Rückflusskühler wurden 100 g alkoxyliertes Dendrimer unter leichter Stickstoffspülung auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 2,5 g Bisphenol-A-diglycidylether (80%ige Lösung in einem aromatischen Lösungsmittel) zügig zugetropft. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur auf 120°C erhöht und die Reaktionsmischung 8 h röhren gelassen bis mittels Titration der Epoxidzahl kein

unumgesetzter Diglycidylether mehr nachgewiesen werden konnte. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 101,9 g) und die Molmasse über GPC ( $M' \approx 18200$  g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

5    **Beispiel 11**

Vernetzung des alkoxylierten Dendrimers aus Beispiel 1 mit  
Dodecylbernsteinsäureanhydrid

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und  
10 Wasserabscheider wurden 100,0 g alkoxyliertes Dendrimer, 1,5 g  
Alkylbenzolsulfonsäure und 3,5 g Dodecylbernsteinsäureanhydrid bei  
Raumtemperatur vorgelegt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung auf 165°C  
aufgeheizt und weitere 8 h bei dieser Temperatur röhren gelassen, bis sich im  
Wasserabscheider kein Reaktionswasser mehr bildete (Reaktionskontrolle:  
15 Säurezahl). Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert  
(Ausbeute: 102,9 g) und die Molmasse über GPC ( $M' \approx 19800$  g/mol, Standard  
Polyethylenglykol) analysiert.

Beispiel 12

20    Vernetzung des alkoxylierten Dendrimers aus Beispiel 1 mit Toluol-2,4-diisocyanat

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und  
Rückflusskühler wurden 100,0 g alkoxyliertes Dendrimer unter leichter Stickstoff-  
Spülung auf 60°C aufgeheizt. Daraufhin wurden bei dieser Temperatur 3,0 g Toluol-  
25 2,4-diisocyanat langsam zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde auf 100°C  
erhöht und die Reaktionsmischung weitere 8 h bei dieser Temperatur gerührt  
(Reaktionskontrolle: Isocyanatzahl). Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur  
Trockene einrotiert (Ausbeute: 102,8 g) und die Molmasse über GPC  
( $M' \approx 21400$  g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

30    Bestimmung der Spaltwirksamkeit von Erdölemulsionsspalttern

Zur Bestimmung der Wirksamkeit eines Emulsionsspalters wurde die

Wasserabscheidung aus einer Rohölemulsion pro Zeit sowie die Entwässerung und Entsalzung des Öls bestimmt. Dazu wurden in Spaltergläser (konisch zulaufende, verschraubbare, graduierte Glasflaschen) jeweils 100 ml der Rohölemulsion eingefüllt, jeweils eine definierte Menge des Emulsionsspalters mit einer

5 Mikropipette knapp unter die Oberfläche der Ölemulsion zudosiert und der Spalter durch intensives Schütteln in die Emulsion eingemischt. Danach wurden die Spaltergläser in ein Temperierbad (30°C und 50°C) gestellt und die Wasserabscheidung verfolgt.

10 Während und nach beendeter Emulsionsspaltung wurden Proben von dem Öl aus dem oberen Teil des Spalterglases (sog. Topöl) entnommen und der Wassergehalt nach Karl Fischer und der Salzgehalt konduktometrisch bestimmt. Auf diese Weise konnten die neuen Spalter nach Wasserabscheidung sowie Entwässerung und Entsalzung des Öls beurteilt werden.

15

Spaltwirkung der beschriebenen Emulsionsspalter

Ursprung der Rohölemulsion: Holzkirchen Sonde 3, Deutschland

Wassergehalt der Emulsion: 46 %

20 Salzgehalt der Emulsion: 5 %  
Demulgiertemperatur: 50°C

25

30

Tabelle 1:

Wirksamkeit von alkoxylierten Dendrimeren als Emulsionsspaltner im Vergleich zu Standardprodukten (Dosierrate 20 ppm)

| Wasserabscheidung [ml] pro Zeit [min]        | 5 | 10 | 20 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 180 | Wasser im Topöl [%] | Salz im Topöl [ppm] |
|--|---|----|----|----|----|----|----|-----|-----|---------------------|---------------------|
| Produkt aus 1                                | 0 | 0  | 5  | 11 | 27 | 33 | 38 | 42  | 44  | 0,79                | 152                 |
| Produkt aus 2                                | 1 | 4  | 10 | 16 | 35 | 42 | 45 | 45  | 45  | 0,40                | 98                  |
| Produkt aus 3                                | 2 | 5  | 12 | 18 | 36 | 42 | 45 | 45  | 46  | 0,32                | 73                  |
| Produkt aus 4                                | 2 | 5  | 13 | 19 | 37 | 43 | 45 | 45  | 45  | 0,38                | 68                  |
| Produkt aus 5                                | 4 | 9  | 18 | 27 | 38 | 43 | 45 | 46  | 46  | 0,14                | 25                  |
| Produkt aus 6                                | 1 | 5  | 12 | 18 | 34 | 42 | 44 | 44  | 45  | 0,58                | 94                  |
| Produkt aus 7                                | 1 | 6  | 13 | 19 | 34 | 43 | 45 | 45  | 45  | 0,51                | 81                  |
| Produkt aus 8                                | 2 | 8  | 17 | 28 | 39 | 44 | 45 | 46  | 46  | 0,27                | 31                  |
| Produkt aus 9                                | 5 | 10 | 23 | 32 | 40 | 45 | 46 | 46  | 46  | 0,21                | 20                  |
| Produkt aus 10                               | 4 | 9  | 23 | 34 | 42 | 45 | 45 | 46  | 46  | 0,27                | 32                  |
| Produkt aus 11                               | 2 | 5  | 13 | 25 | 35 | 42 | 42 | 43  | 43  | 0,59                | 78                  |
| Produkt aus 12                               | 3 | 10 | 24 | 32 | 40 | 45 | 45 | 45  | 46  | 0,15                | 22                  |
| Standard 1:<br>Dissolvan 1952<br>(Vergleich) | 0 | 0  | 3  | 6  | 10 | 17 | 23 | 28  | 32  | 1,59                | 420                 |
| Standard 2:<br>Dissolvan 4738<br>(Vergleich) | 0 | 0  | 0  | 4  | 10 | 24 | 33 | 39  | 39  | 0,92                | 205                 |

Tabelle 2:

Biologische Abbaubarkeit alkoxylierter Dendrimere (*closed bottle test* nach OECD 306) im Vergleich zu Standardprodukten

5

| Biologische Abbaubarkeit [%] nach     | 14 Tagen | 28 Tagen |
|---------------------------------------|----------|----------|
| Produkt aus 1                         | 25,7     | 46,8     |
| Produkt aus 6                         | 32,9     | 55,6     |
| Produkt aus 10                        | 30,7     | 49,5     |
| Produkt aus 12                        | 45,7     | 62,5     |
| Standard: Dissolvan 1952 (Vergleich)  | 4,0      | 9,3      |
| Standard: Dissolvan 4738 (Vergleich)  | 19,8     | 26,3     |
| Referenz (Natriumbenzoat) (Vergleich) | 61,7     | 82,4     |

## Patentansprüche

1. Verwendung alkoxylierter Dendrimere mit einem Molekulargewicht von 2400 bis 100.000 g/mol, die mit C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxidgruppen oder einer Mischung solcher Alkylenoxidgruppen alkoxyliert sind, so dass das alkoxylierte Dendrimer einen Alkoxylierungsgrad von 1 bis 100 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe aufweist, zur Spaltung von Öl/Wasser-Emulsionen, in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion.
- 10 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei dem Dendrimer um dendritische Polyester basierend auf einem mono-, di- oder polyfunktionellen Startalkohol und einer Carbonsäure als dendritische Wachstumskomponente, die wenigstens zwei Hydroxygruppen aufweist, handelt.
- 15 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei es sich bei dem verwendeten Startalkohol um Bis(trimethylolpropan), Bis(trimethylolethan), Dipentaerythrit, Pentaerythrit, Alkoxyliertes Pentaerythrit, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Alkoxyliertes Trimethylolpropan, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerin, Neopentylglykol, Dimethylolpropan, Sorbitol oder Mannitol handelt.
- 20 4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei es sich bei der Carbonsäure zum dendritischen Kettenwachstum um Dimethylolpropansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)butansäure,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tris(hydroxymethyl)ethansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)pentansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxy)propansäure oder 3,5-Dihydroxybenzoësäure handelt.
- 25 5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die alkoxylierten Dendrimere ein Molekulargewicht von 10000 bis 50.000 g/mol aufweisen.
- 30 6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, bei denen der mittlere Alkoxylierungsgrad zwischen 1 und 70 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe beträgt.

7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin das Alkylenoxid Ethylenoxid oder Propylenoxid ist.
8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin eine 5 Mischalkoxylierung mit Ethylenoxid und Propylenoxid im Verhältnis von 1:2 bis 1:10 vorliegt.
9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die 10 alkoxylierten Dendrimere mittels Bisphenol-A-diglycidylether, Butan-1,4-dioldiglycidylether, Hexan-1,6-dioldiglycidylether, Ethylenenglykoldiglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Resorcindiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Glycerinpropoxylattraglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, *p*-Aminophenoltriglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Pentaerythrittetraglycidylether, 15 Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Castoröltriglycidylether, Diaminobiphenyltetraglycidylether, Sojaöllepoxid, Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Dimethoxydimethylsilan, Diethoxydimethylsilan, 20 Toluoldiisoyanat, Diphenylmethandiisocyanat vernetzt werden.

**Zusammenfassung****Alkoxylierte Dendrimere und ihre Verwendung als biologisch abbaubare  
Emulsionsspalter**

5

Verwendung alkoxylierter Dendrimere mit einem Molekulargewicht von 2400 bis 100.000 g/mol, die mit C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxidgruppen oder einer Mischung solcher Alkylenoxidgruppen alkoxyliert sind, so dass das alkoxylierte Dendrimer einen Alkoxylierungsgrad von 1 bis 100 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe aufweist, zur Spaltung von Öl/Wasser-Emulsionen, in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion.

A large, solid black rectangular redaction mark.A large, solid black rectangular redaction mark.